

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-211320

(43)Date of publication of application : 11.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 6/18

H01M 10/36

(21)Application number : 06-003884

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 19.01.1994

(72)Inventor : NAKAJIMA YASUMASA
IMACHI HIROSHI

(54) POSITIVE MIX AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase active material filling density per positive mix volume and energy density per battery volume.

CONSTITUTION: A positive mix contains a positive active material, a conductive material, and an ion-conductive polymer solid electrolyte. The conductive material is made of carbon fibers with a diameter of 0.08-10 μ m and aspect ratio of 10 or more. A battery uses this positive mix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3399614

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-211320

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M | 4/62 | Z | | |
| | 4/02 | A | | |
| | 6/18 | E | | |
| | 10/36 | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-3884 | (71) 出願人 | 000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市城西町6番6号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)1月19日 | (72) 発明者 | 中嶋 保正 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内 |
| | | (72) 発明者 | 井町 宏 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内 |

(54) 【発明の名称】 正極合剤およびそれを用いた電池

(57) 【要約】

【目的】 正極合剤体積当りの活物質充填密度を向上させ、電池体積当りのエネルギー密度をより高くすることを目的とする。

【構成】 正極活物質、導電剤およびイオン伝導性高分子固体電解質を含有する正極合剤であって、前記導電剤が直径0.08~10 μ m、アスペクト比10以上の炭素繊維からなる正極合剤およびそれを用いた電池とすることにより、上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質、導電剤およびイオン伝導性高分子固体電解質を含有する正極合剤であって、前記導電剤が直径 0.08~10 μ m、アスペクト比 10 以上の炭素繊維からなることを特徴とする正極合剤。

【請求項 2】 前記炭素繊維の添加量が、正極活物質と炭素繊維を合わせた重量を 100 重量%としたとき、0.5~20 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の正極合剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の正極合剤を用いたことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質電池、特にリチウム固体電解質電池およびその正極合剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質電池、リチウム固体電解質電池として正極活物質にカルコゲン化合物、負極に金属リチウム、炭素質材料などを用いた一次電池および二次電池がある。このような電池の構成は、正極活物質粒子と導電剤であるアセチレンブラックなどの炭素粒子、そしてそれぞれの粒子の結着剤およびイオン伝導性物質としてイオン伝導性高分子固体電解質材料などを混合してペースト状にして、金属基板に塗布し、前記イオン伝導性高分子固体電解質材料をキュアリングしてシート状としたものを正極とし、前記イオン伝導性固体電解質からなるセパレータを介して負極である金属基板に金属リチウムシートや炭素質材料を用いた合剤を張り合わせたものまたは塗布したものを重ね合わせたものの周縁部に封口剤を充填して電池としていた。その際に用いられる導電剤としては、アセチレンブラック以外に黒鉛などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、アセチレンブラックは、導電に適した鎖状の構造を持っていて導電性は優れているが比表面積が大きく吸液特性が大きすぎて正極合剤中のイオン伝導性高分子固体電解質材料を多量に吸液する。そのためにイオン伝導性高分子固体電解質は正極活物質および導電剤の結着剤も兼ねているので吸液されることによりその結着特性が発揮されにくく、結着特性を発揮させるために過剰のイオン伝導性高分子固体電解質を添加しなければならず、正極合剤体積当りの活物質充填密度が低くなってしまふ。一方、黒鉛は吸液特性が小さいためにイオン伝導性高分子固体電解質の吸液量が小さく、その結着特性が容易に発揮され正極合剤体積当りの活物質充填密度は向上するが構造が粒状で正極合剤中では分散された状態で存在するために導電に必要な導電剤が連鎖した構造が得られにくく、正極合剤中の導電性はよくない。そのために放電における正極活物質利用率の向上には過剰の黒鉛を添加しなければなら

ず、正極合剤体積当りの活物質充填密度は低くなってしまふ。また、二次電池の場合はさらに、充放電を繰り返すことにより電極の膨張、収縮が起こり集電不良が生じ充分な充放電サイクル特性が得られない。

【0004】本発明は、固体電解質電池の正極合剤に関し、導電剤に炭素繊維を用いることによって正極合剤の導電性を低下させることなく導電剤によるイオン伝導性高分子固体電解質の吸液量を小さくすることにより正極合剤体積当りの活物質充填密度が向上し電池体積当りのエネルギー密度をより高くしようとするものである。さらに、二次電池の場合充放電サイクル特性を向上しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の正極合剤は、正極活物質、導電剤およびイオン伝導性高分子固体電解質を含有するものであって、前記導電剤が直径 0.08~10 μ m、アスペクト比 10 以上の炭素繊維であることを特徴とするものである。

【0006】また、炭素繊維の添加量は、正極活物質と炭素繊維を合わせた重量を 100 重量%としたとき、0.5~20 重量%でその効果は発揮される。0.5 重量%より少ない添加量では、導電剤の量が不足し正極合剤中の導電性が充分でない。20 重量%より多い添加量では、正極合剤体積当たりの活物質充填密度が低下してしまう。さらに、炭素繊維の直径が 0.08~10 μ m が好ましい。0.08 μ m 未満だと直径が小さく炭素繊維の強度が低下し正極合剤混合中に炭素繊維が折れてしまふ。反対に 10 μ m を越えると正極合剤の炭素繊維の本数が少なくなり、正極活物質と炭素繊維の接触機会が少なくなり導電性が落ちてしまふ。

【0007】さらに、アスペクト比は、10 以上でその効果は発揮される。10 未満だと導電剤として黒鉛を添加した場合と同じ現象が起こり上記で述べたように正極合剤中の導電性が低下する。

【0008】また、正極合剤中の炭素繊維の方向性は問わない。

【0009】また、本発明における正極活物質は一次電池として MnO₂ 等、二次電池として LiCoO₂、LiV₃O₈、LiMn₂O₄、V₂O₅、LiNiO₂ 等があるが、これらには限定されない。

【0010】

【作用】本発明の正極合剤は、その正極合剤中の導電剤として上記の炭素繊維を使用することによりイオン伝導性高分子固体電解質材料が導電剤による吸液量を少なくすることができるため正極合剤体積当りの活物質充填密度が向上し、また炭素繊維の直径が 0.08 μ m 以上であれば正極合剤混合時の炭素繊維の粉碎もなく、10 μ m 以下であれば炭素繊維の本数が不足して正極合剤の導電性が低下することもない。また炭素繊維のアスペクト比が 10 以上であればその構造が繊維状のために正極合剤

中の導電に必要な炭素繊維の連鎖した構造が得られやすく、0.5～20重量%の添加量で電池として放電における正極活物質利用率を向上させることができ、電池体積当りのエネルギー密度をより高くすることができる。また二次電池の場合、炭素繊維が可とう性を持つため充放電による電極の膨張、収縮を吸収し集電不良を抑えることができるため充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0011】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 正極合剤中の導電剤としてアスペクト比が20、100、500の3種類の炭素繊維を用いて作製したものについて説明する。なお、用いた炭素繊維の平均繊維径は、すべて0.15 μ mである。

【0012】一次電池用正極活物質として MnO_2 、100gに導電剤として上記炭素繊維10gを混合し、さらに結着剤としてイオン伝導性高分子固体電解質材料50g、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.025gを混合して正極合剤ペーストを得た。また、上記イオン伝導性高分子固体電解質材料はエチレンオキシドのモノアクリレート、同ジアクリレート、同トリアクリレートからなる混合物をプロピレンカーボネートに $LiClO_4$ を溶解したものに溶解してなるものである。

【0013】次に上記正極合剤ペーストをステンレス基板上にキャストし不活性ガス雰囲気中で100°Cで1時間放置することにより硬化させステンレス基板上にシート状の正極合剤を得た。得られた正極合剤の厚さは約100 μ mであった。

【0014】次にアゾビスイソブチロニトリル0.05

gを上記イオン伝導性高分子固体電解質材料100gに溶解したものを上記正極合剤上にキャストし上記と同様に硬化させて、上記正極合剤上にセパレータとしてイオン伝導性高分子固体電解質被膜を形成した。得られた被膜の厚さは、20 μ mであった。

【0015】以上のようにして得たステンレス基板と正極合剤とイオン伝導性高分子固体電解質被膜とからなる複合シートを、1cm×1cmの大きさに切り出し、この複合シートのイオン伝導性高分子固体電解質被膜上に、厚さ100 μ mの金属リチウムを負極として取り付け、図1に示す構造の、即ちステンレス基板1と正極合剤2とイオン伝導性高分子固体電解質被膜3と負極4とステンレス基板5とからなる電池を作製した。

【0016】得られた電池に1kg/cm²の荷重を掛け、その状態で20°Cにて0.1mA/cm²の定電流で放電終止電圧2.0Vで放電試験を行った。

【0017】なお、比較例として、導電剤として従来のアセチレンブラックを添加した正極合剤を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。ただし、正極合剤ペースト作製においてイオン伝導性高分子固体電解質は65g、アゾビスイソブチロニトリルは0.033g必要であった以外は、上記と同様である。

【0018】以上のように導電剤の異なる4種類の電池の正極合剤体積当りの活物質充填密度および放電特性から電池体積当りのエネルギー密度の比較を行った。

【0019】表1に放電試験における正極活物質利用率、正極合剤体積当りの活物質充填密度および電池体積当りのエネルギー密度を示す。

【0020】

【表1】

| | 正極活物質 利用率(%) | 活物質充填 密度(vol%) | エネルギー 密度(Wh/l) |
|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 炭素繊維 (アスペクト比20) | 80 | 36 | 290 |
| 炭素繊維 (アスペクト比100) | 83 | 33 | 283 |
| 炭素繊維 (アスペクト比500) | 88 | 31 | 280 |
| アセチレンブラック | 81 | 23 | 193 |

【0021】表1に示すように導電剤としてアセチレンブラックを使用した従来の電池は、利用率はアスペクト比が20の炭素繊維を使用した本発明の電池と比較して利用率は良いが活物質充填密度では炭素繊維を使用した本発明の3種類の電池と比較してかなり劣っている。結果としてエネルギー密度では、本発明の3種類の電池と比較して劣っていることが分かる。

【0022】(実施例2) 二次電池用正極活物質として $LiCoO_2$ 、100gに導電剤として上記炭素繊維10gを混合し、さらに結着剤としてイオン伝導性高分子固体電解質材料50g、反応開始剤としてアゾビスイソ

ブチロニトリル0.025gを混合して正極合剤ペーストを得た。また、上記イオン伝導性高分子固体電解質材料はエチレンオキシドのモノアクリレート、同ジアクリレート、同トリアクリレートからなる混合物をエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートに $LiPF_6$ を溶解したものに溶解してなるものである。

【0023】次に上記正極合剤ペーストをアルミニウム基板上にキャストし不活性ガス雰囲気中で100°Cで1時間放置することにより硬化させアルミニウム基板上にシート状の正極合剤を得た。得られた正極合剤の厚さは約100 μ mであった。

【0024】次にアゾビスイソブチロニトリル 0.05 g を上記イオン伝導性高分子固体電解質材料 100 g に溶解したものを上記正極合剤上にキャストし上記と同様に硬化させて、上記正極合剤上にセパレータとしてイオン伝導性高分子固体電解質被膜を形成した。得られた被膜の厚さは、20 μm であった。

【0025】以上のようにして得たアルミニウム基板と正極合剤とイオン伝導性高分子固体電解質被膜とからなる複合シートを、1 cm \times 1 cm の大きさで切り出し、この複合シートのイオン伝導性高分子固体電解質被膜上に、厚さ 100 μm の炭素質材料からなる負極合剤を取り付けて、図 2 に示す構造の、即ちアルミニウム基板 6 と正極合剤 7 とイオン伝導性高分子固体電解質被膜 8 と負極合剤 9 と銅基板 10 とからなる電池を作製した。

【0026】得られた電池に 1 kg / cm^2 の荷重を掛け、その状態で 20 $^{\circ}\text{C}$ にて充放電試験を行った。充電は、定電流定電圧充電であり、定電流の電流密度は 1 mA / cm^2 、終止電圧 4.2 V、定電圧充電は電圧が 4.2 V で 5 時間行った。また放電は定電流放電で電流

密度は 1 mA / cm^2 で放電終止電圧は 3.0 V で放電試験を行った。

【0027】なお、比較例として、導電剤として従来のアセチレンブラックを添加した正極合剤を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。ただし、正極合剤ペースト作製においてイオン伝導性高分子固体電解質は 65 g、アゾビスイソブチロニトリルは 0.033 g 必要であった以外は、上記と同様である。

【0028】以上のように導電剤の異なる 4 種類の電池の正極合剤体積当りの活物質充填密度、また初期放電容量および初期放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の容量保持率から比較を行った。

【0029】表 2 に充放電試験における初期放電容量および初期放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の容量保持率、正極合剤体積当りの活物質充填密度を示す。放電容量はここでは正極活物質 1 g 当りの容量に換算している。

【0030】

【表 2】

| | 活物質 充填密度 (vol%) | 初期放電 容量 (mAh/g) | 容量保持率 (%) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| 炭素繊維 (アスペクト比 20) | 35 | 130 | 91 |
| 炭素繊維 (アスペクト比 100) | 32 | 133 | 94 |
| 炭素繊維 (アスペクト比 500) | 30 | 139 | 96 |
| アセチレンブラック | 22 | 130 | 67 |

【0031】表 2 に示すように導電剤としてアセチレンブラックを使用した従来の電池は、初期放電容量はアスペクト比が 20 の炭素繊維を使用した本発明の電池と比較して差はないが活物質充填密度では炭素繊維を使用した本発明の 3 種類の電池と比較してかなり劣っている。また、100 サイクル後の容量保持率についても 67% にまで低下する。一方、導電剤として炭素繊維を含む正極合剤を用いた電池ではいずれも従来例と比較すると正極合剤体積当りの活物質充填密度が大きく向上し、充放電サイクル特性も 100 サイクル後の放電容量保持率も大幅に向上している。

【0032】

【発明の効果】以上のことから、実施例 1 および 2 から導電剤として炭素繊維を用いた正極合剤では導電剤によるイオン伝導性高分子固体電解質材料の吸液量を少なくすることができ、正極活物質、導電剤の結着特性を低下させることなく正極合剤を作製できる。それにより正極合剤体積当りの活物質充填密度を向上させることができる。また炭素繊維のアスペクト比が 10 以上あればその構造が繊維状のために正極合剤中の導電に必要な導電剤が連鎖した構造が得られやすく 0.5 ~ 20 重量% の添加量で電池として放電における正極活物質利用率を向上

させることができ電池体積当りのエネルギー密度をより高くすることができる。また二次電池の場合、炭素繊維が可とう性を持つため充放電による電極の膨張、収縮を吸収し集電不良を抑えることができるため充放電サイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

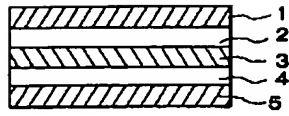
【図 1】本発明の実施例 1 の正極合剤を用いた電池の断面図である。

【図 2】本発明の実施例 2 の正極合剤を用いた電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 ステンレス基板
- 2 正極合剤
- 3 イオン伝導性高分子固体電解質被膜
- 4 負極
- 5 ステンレス基板
- 6 アルミニウム基板
- 7 正極合剤
- 8 イオン伝導性高分子固体電解質被膜
- 9 負極合剤
- 10 銅基板

【図1】



【図2】

